

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DT197807

7F-07-DE ~~DT 2754861~~  
~~JUL 1978~~

50011A/28 L03 R46 IBMC 29.12.76  
SEM CORP DT 2754-361  
29.12.76-US-755272 (06.07.78) H011-29/48  
Semiconductor barrier layer contact with high thermal stability - obtd. by forming an intermetallic cpd. on a silicon substrate

Semiconductor device using a Si substrate on which is a Schottky barrier layer contact consisting of an intermetallic cpd. of (a) Al or Au; with (b) Ta, Zr, Hf, Nb, Ti or Ni; and connecting leads are applied to the cpd. The pref. cpds. are  $TaAl_3$ ,  $ZrAl_3$ ,  $TiAl_3$ , or  $NiAl_3$ .

Specifically a monocrystalline Si substrate is coated with metal, esp. Ta, and then with a second metal, esp. Al, both by vapour deposition, followed by heating min. 1 hr. above  $300^\circ C$  so the first layer travels into the second to form the cpd. or (2) with a cpd. of Al-Ta by cathodic sputtering, then heated as method (1). Another alternative is to deposit an Al-Ta layer on the monocrystalline Si, then heating for 1 h. at  $400^\circ C$ .

#### ADVANTAGE

High thermal stability is achieved and the height of the potential wall can be predetermined.

#### EMBODIMENT

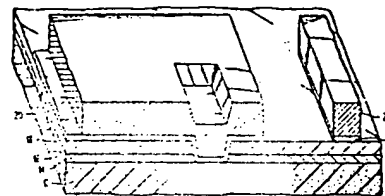
Si substrate (12) is n-type with dopant concn.  $3 \times 10^{16}$  atoms

L(3-D3D).

34

/cm<sup>3</sup>, coated with  $SiO_2$  (14) and  $Si_3N_4$ , followed by etching to form the window shown. A vacuum chamber was loaded with the substrates and a pressure of  $5 \times 10^{-7}$  torr achieved for deposition of 1000 Å Ta (18) followed by 10,000 Å of Al (20).

Photomasking was used for etching the Al (20) with  $H_3PO_4$  and  $HNO_3$  to expose the Ta which was locally removed using  $HNO_3$ -HF- $H_2O$ ; and the photolacquer was removed. Heating 1 h. at  $500^\circ C$  produced a layer of  $TaAl_3$  100 Å thick this heat treatment increased the height of the potential wall from 0.5 eV to 0.67 eV. (26pp144).



DT2754861

~~7F-07-DE~~ 257 751

⑤

Int. Cl. 2:

**H 01 L 29/48**

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 27 54 861 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 27 54 861**

⑰

Aktenzeichen: P 27 54 861.4

⑳

Anmeldetag: 9. 12. 77

㉔

Offenlegungstag: 6. 7. 78

㉙

Unionspriorität:

㉙ ㉙ ㉙

29. 12. 76 V.St.v.Amerika 755272

㉚

Bezeichnung: Halbleitervorrichtung mit einem Schottky-Sperrschichtkontakt und Verfahren zu dessen Herstellung

㉞

Anmelder: International Business Machines Corp., Armonk, N.Y. (V.St.A.)

㉟

Vertreter: Böhmer, H.E., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7030 Böblingen

㊱

Erfinder: Howard, James Kent, Fishkill;  
Rosenberg, William David, Wappingers Falls;  
White, James Francis, Newburgh; N.Y. (V.St.A.)

**DE 27 54 861 A 1**

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Halbleitervorrichtung mit einem Schottky-Sperrschichtkontakt, gekennzeichnet durch ein aus Silizium bestehendes Substrat (12) und einen auf dem Siliziumsubstrat aufgetragenen Schottky-Sperrschichtkontakt aus einer aus Aluminium oder Gold und einem aus der Tantal, Zirkon, Hafnium, Niob, Titan und Nickel enthaltenden Gruppe ausgewählten Übergangsmetall bestehenden intermetallischen Verbindung und durch daran angebrachte Leitungsanschlüsse.
2. Halbleitervorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Verbindung der chemischen Formel  $TaAl_3$  entspricht.
3. Halbleitervorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Verbindung der chemischen Formel  $ZrAl_3$  entspricht.
4. Halbleitervorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Verbindung der chemischen Formel  $TiAl_3$  entspricht.
5. Halbleitervorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Verbindung der chemischen Formel  $NiAl_3$  entspricht.
6. Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung mit einem Schottky-Sperrschichtkontakt nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte: Herstellen einer Schicht aus einem aus der Tantal, Zirkon, Hafnium, Niob, Titan und Nickel enthaltenden Gruppe ausgewählten Übergangsmetall auf der Oberfläche

eines aus einkristallinem Silizium bestehenden Substrats,  
Herstellen einer aus Aluminium oder Gold bestehenden Schicht auf der erstgenannten Schicht und  
Anlassen dieser Struktur bei einer Temperatur oberhalb von  $300^{\circ}\text{C}$  für mindestens eine Stunde, wodurch das Übergangsmetall in eine Schicht aus einer intermetallischen Verbindung aus Aluminium und dem Übergangsmetall überführt wird.

7. Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung mit einem Schottky-Sperrschichtkontakt nach Anspruch 1 und 2 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:  
Herstellen einer Aluminium-Tantalschicht auf der Oberfläche eines aus monokristallinem Silizium bestehenden Substrats und Anlassen dieser Struktur bei etwa  $400^{\circ}\text{C}$  für eine Stunde zur Bildung des Schottky-Kontakts und Herstellen eines elektrischen Anschlusses an diesen Kontakt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche eines aus monokristallinem Silizium bestehenden Substrats durch Verdampfen eine Schicht aus Tantal niedergeschlagen wird, daß anschließend durch Verdampfen auf dieser Tantalschicht eine Aluminiumschicht niedergeschlagen wird und daß zur Bildung eines Schottky-Sperrschichtkontaktes die Struktur bei mehr als  $300^{\circ}\text{C}$  mindestens eine Stunde angelassen wird.

2754861

- 3 -

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche eines aus monokristallinem Silizium bestehenden Substrats durch Kathodenzerstäubung eine aus Aluminium-Tantal bestehende intermetallische Verbindung niedergeschlagen und diese Schicht bei mehr als 300° C für mindestens eine Stunde angelassen wird.

Anmelderin:

International Business Machines  
Corporation, Armonk, N.Y. 10504  
heb-piHalbleitervorrichtung mit einem Schottky-Sperrschichtkontakt  
und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf Halbleitervorrichtungen mit verbesserten Schottky-Sperrschichtkontaktübergängen und Verfahren zu deren Herstellung. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung einer Schicht einer intermetallischen Verbindung aus Tantal, Zirkon, Hafnium, Niob, Titan oder Nickel in Kombination mit Aluminium auf einem Halbleitersubstrat zur Bildung eines Schottky-Sperrschichtkontakts. Die Erfindung betrifft dabei auch die verschiedenen Verfahren zur Herstellung solcher Schottky-Sperrschichtkontakte.

Beschreibung des Standes der Technik

Die Verwendung von Schottky-Sperrschichten ist aus dem Stand der Technik allgemein bekannt. Ein Schottky-Sperrschichtübergang besteht dabei aus einem gleichrichtenden Übergang zwischen einem Metall und einem Halbleiter, welcher beispielsweise durch Aufplattieren, Aufdampfen oder durch Kathodenzerstäubung eines Metalls auf N-leitenden oder P-leitenden Halbleitermaterialien hergestellt wird. Die häufig benutzten Metalle sind die Elektrodenmetalle, wie z.B. Molybdän, Wolfram oder Aluminium oder eine Aluminiumlegierung mit Kupfer. Der am meisten verwendete Halbleiter ist Silizium. Die elektrischen Eigenschaften solcher Schichtübergänge zwischen Metall und Halbleiter hängen bekanntlich von der Austrittsarbeit des Metalls, wie auch von der Elektronenaffinität des Halbleiters ab. Außerdem wird die von einem Elektron für eine Bewegung in Sperrrichtung über die Sperrschicht benötigte

Energie weitgehend durch die Höhe des Potentialwalls des Schichtübergangs bestimmt, wobei die Höhe gleich der Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und der Austrittsarbeit eines Halbleiters ist. Aus dieser Beziehung folgt als wesentliche Voraussetzung für die Bildung eines Diodenüberganges, daß die Austrittsarbeit des Metalls größer ist als die gleiche Eigenschaft des Halbleiters, damit eine Sperrschicht auftreten kann. Ist dies nicht der Fall, dann liegt ein ohmscher Kontakt vor. Im Fall von Aluminium, Wolfram und Molybdän fand man, daß sich Schottky-Sperrschichtübergänge unter Verwendung von N-leitendem Silizium mit einer Dotierung von weniger als  $8 \times 10^{16}$  Atomen je  $\text{cm}^3$  erzielen lassen. Es ist ferner anerkannt, daß andere Metalle, wie z.B. Hafnium, mit P-leitendem Silizium mit dem oben erwähnten Dotierungsniveau zur Bildung von Schottky-Sperrschichtübergängen eingesetzt werden können. Bei den üblichen Aluminium-Siliziumsperrschichten ist eine Höhe des Potentialwalls in der Größenordnung von 0,68 bis 0,72 Elektronenvolt möglich, wenn nach dem Abklingen des dafür verwendeten Herstellungsvorgangs am Übergang reines Metall vorhanden ist.

Gemäß dieser Parameter hergestellte Schottky-Sperrschichtübergänge sind für viele Zwecke brauchbar. Trotzdem besteht bei Schottky-Sperrschichtübergängen ein Bedarf an einem Aufbau und einem Verfahren zur Herstellung von Vorrichtungen mit gleichförmigen temperaturstabilen Eigenschaften. Ferner besteht ein Bedarf für ein Verfahren zum Herstellen von Schottky-Sperrschichtübergängen mit einstellbaren und im hohen Maße voraus bestimmbar den Höhen des Potentialwalls, welche gleichzeitig gute elektrische Eigenschaften aufweisen. Schließlich besteht auch Bedarf für ein Herstellungsverfahren für solche Schottky-Sperrschichtübergänge, bei der Vorrichtungen mit guter ebener Oberfläche an der Metall-Siliziumtrennfläche erzeugt werden können.



Die Erfinder haben nunmehr herausgefunden, daß Schottky-Sperrschichtübergänge mit den erwähnten wünschenswerten Eigenschaften unter Einsatz verschiedener Verfahren mit intermetallischen Verbindungen einer bestimmten Gruppe von Übergangsmetallen mit Aluminium hergestellt werden können. Die Verwendung intermetallischer Verbindungen einiger Übergangsmetalle mit Aluminium ist in der Deutschen Patentanmeldung P 26 47 566.1 offenbart. Diese Patentanmeldung offenbart jedoch nicht die Verwendung intermetallischer Verbindungen in Zusammenhang mit Schottky-Sperrschichtübergängen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es also, ein neuartiges und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Schottky-Dioden mit Sperrschichtübergängen anzugeben, welche eine hohe thermische Stabilität und vorher bestimmbare Höhe des Potentialwalls aufweisen. In einer Ausführungsform wird eine Tantal-Aluminiumschicht unmittelbar auf einem Halbleitersubstrat niedergeschlagen. Dabei soll die Tantal-Aluminiumschicht vorzugsweise aus einer intermetallischen Verbindung von Tantal und Aluminium bestehen, obgleich dies nicht unbedingt erforderlich ist. In anderen Ausführungsformen werden intermetallische Verbindungen von Aluminium mit anderen Metallen aus der Tantal, Zirkon, Hafnium, Niob, Titan und Nickel enthaltenden Gruppe zur Bildung einer sich an die Halbleiteroberfläche anschließenden Schicht verwendet.

Die bevorzugten Ausführungsformen können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Bei einem Verfahren wird eine Schicht eines Metalls der ausgewählten Art durch Aufdampfen auf die Halbleiteroberfläche aufgebracht, worauf anschließend

ebenfalls durch Verdampfen eine Aluminiumschicht auf der Metalloberfläche aufgebracht wird. Anschließend wird ein Anlaßverfahren durchgeführt, wodurch das Aluminium durch die Metallschicht diffundiert. Dadurch entsteht auf der Halbleiteroberfläche eine Schicht einer intermetallischen Verbindung, die aus dem ausgewählten Metall und Aluminium besteht, wobei diese Schicht den Schottky-Sperrschichtkontakt bildet.

Bei einem anderen Verfahren wird eine intermetallische Verbindung aus Aluminium und einem ausgewählten Übergangsmetall als Kathode bei der Kathodenzerstäubung benutzt, wodurch eine aus Aluminium und einem Übergangsmetall bestehende intermetallische Verbindung unmittelbar auf der Halbleiteroberfläche durch Kathodenzerstäubung aufgebracht wird. Nach diesem Schritt wird durch Verdampfung auf der intermetallischen Schicht eine Aluminiumschicht niedergeschlagen. Dann wird die Struktur angelassen. Sollte die Zerstäubung durch ein Kaltzerstäubungsverfahren durchgeführt werden, dann ist das Anlassen unbedingt erforderlich, um die Gitterstruktur der intermetallischen Verbindung herzustellen. Wird für das Niederschlagen der intermetallischen Verbindung aus Aluminium und Metall ein Zerstäubungsverfahren bei erhöhter Temperatur benutzt, dann wird das Anlassen die intermetallische Struktur verbessern oder voll erreichen, obgleich hier das Anlassen nicht unbedingt erforderlich ist.

Die Erfindung wird nunmehr anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen im einzelnen näher erläutert.

In den Zeichnungen zeigt:

- Fig. 1            schematisch eine dreidimensionale Teilschnittansicht eines Schottky-Sperrschichtübergangs gemäß der Erfindung,
- Fig. 2            ein Flußdiagramm eines bevorzugten Verfahrens zur Bildung des in Fig. 1 gezeigten Schottky-Sperrschichtübergangs und
- Fig. 3            ein Flußdiagramm eines anderen bevorzugten Verfahrens zur Bildung des in Fig. 1 dargestellten Schottky-Sperrschichtübergangs.

#### Einzelbeschreibung der Erfindung

Anhand der Fign. 1 bis 3 werden weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung offenbart, insbesondere die auf der Halbleiteroberfläche zur Bildung eines Schottky-Sperrschichtkontaktes angebrachte, aus einer intermetallischen Verbindung von Aluminium und Tantal bestehende Schicht. Insbesondere wird im Zusammenhang mit Fig. 2 ein Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Ausführungsform beschrieben, woraus sich dann bestimmte Eigenschaften der in Fig. 1 dargestellten Struktur sofort ergeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform wurde eine intermetallische Verbindung aus Aluminium und Tantal ausgewählt. In der nachfolgenden Beschreibung soll der Ausdruck intermetallische Verbindung mehr für eine einfache Mischung als für eine Legierung verwendet werden. Der Ausdruck bezieht sich dabei vielmehr auf eine Substanz, die aus Atomen zweier verschiedener Elemente in bestimmten Proportionen der Atome der Einzелеlemente zusammengesetzt ist, die sich am besten durch eine chemische Formel darstellen lassen. Dazu sei auf das

1951 bei Addison-Wesley verlegte Buch von A. G. Guy, "Elements of Physical Metallurgy" Seite 89 verwiesen, wo eine Definition der intermetallischen Verbindung wie folgt dargestellt ist:

"Phasen, deren chemische Zusammensetzung zwischen den beiden reinen Metallen liegen und deren Kristallstrukturen sich von denen der reinen Metalle unterscheiden. Dieser Unterschied in der Kristallstruktur unterscheidet die Zwischenphasen von primären festen Lösungen, die das reine Metall zur Grundlage haben."

"Einige Zwischenphasen können existiert als intermetallische Verbindungen bezeichnet werden, wenn sie wie  $Mg_2Pd$  ein feststehendes einfaches Verhältnis der zwei Atomarten aufweisen."

Tabelle I

	ASTM Karte Nr. Band Nr. 1	Kristall- struktur	Referenz
$Al_3Hf$	17-419	Tetragonal	Boller u.a. Monatsh Chem. 91, 1174 (60)
$Al_3Ta$	2-1128	Tetragonal	Brauer, Z. Anorg. Chem. <u>242</u> , 9 (1939)
$Al_3Zr$	2-1093	Tetragonal	Brauer, Z. Anorg. Chem. <u>242</u> , 15 (1939)
$Al_3Ti$	2-1121	Tetragonal	Brauer, Z. Anorg. Chem. <u>242</u> , 4 (1939)
$Al_3Ni$	2-416	Orthorhombisch	Bradley u.a. Phil. Mag <u>23</u> , 1049 (37)
$Al_3Nb$	13-146	Tetragonal	Brauer, Z. Anorg. Chem. <u>242</u> , 1 (1939)

Tabelle II

<u>Element</u>	<u>Struktur</u>
Al	kubisch-flächenzentriert
Ta	kubisch-raumzentriert
Hf	hexagonal eng gepackt
Zr	hexagonal eng gepackt
Ti	hexagonal eng gepackt
Nb	kubisch-raumzentriert
Ni	kubisch-flächenzentriert

Die Tabelle I gibt dabei die intermetallische Verbindung und ihre Kristallstruktur und einen Hinweis auf die Literatur, und Tabelle II gibt die entsprechende Kristallstruktur für die verschiedenen, bei der vorliegenden Erfindung verwendeten reinen Metalle an. Demgemäß sollte es einleuchten, daß die hier beschriebenen intermetallischen Verbindungen von Aluminium mit Übergangsmetallen echte intermetallische Verbindungen und keine Legierungen sind. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die Kristallstrukturen, d.h. die dreidimensionalen räumlichen Anordnungen der Atome, in der kristallinen Festphase dieser Verbindungen sich von denen der reinen Metalle oder der Legierungen unterscheiden.

Es sei darauf verwiesen, daß im Stande der Technik die Verwendung von intermetallischen Verbindungen bei der Halbleiterherstellung praktisch vollständig vermieden wurde, da sie meist aus Phasen mit sehr hohem Widerstand bestehen, die die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des metallischen Körpers nachteilig beeinflussen können.

Man hat jedoch festgestellt, daß die Verwendung intermetallischer Verbindungen insbesondere bei der hier beschriebenen

Bildung von Schottky-Sperrschichtübergängen von besonderem Vorteil ist, da intermetallische Verbindungen sowohl der aluminiumreichen Phasen wie der an Übergangsmetall reichen Phasen zur Verfügung stehen. Wählt man entweder die an Aluminium reiche Phase oder die an Übergangsmetall reiche Phase aus, dann läßt sich ein Schottky-Sperrschichtübergang mit einer nahe an die Höhe des Potentialwalles von Aluminium oder nahe an die Höhe des Potentialwalls von dem Übergangsmetall herankommende Höhe des Potentialwalls vorherbestimmen, wobei der Übergang Kennwerte aufweist, die viel besser sind, als die normalerweise bei der Bildung von Übergängen erzielbar sind, die entweder reines Aluminium oder das reine Übergangsmetall oder deren Legierungen benutzen.

In der bevorzugten Ausführungsform war die ausgewählte intermetallische Verbindung die an Aluminium reiche Phase von Tantal, die durch die chemische Formel  $TaAl_3$  dargestellt ist. Mindestens eine weitere aus Tantal-Aluminium bestehende intermetallische Verbindung ist dabei anerkannt, d.h. die durch die chemische Formel  $Ta_2Al$  gekennzeichnete Verbindung, die der an Tantal reichen Phase entspricht.

Bei der Herstellung einer Halbleitervorrichtung, wie sie beispielsweise in Fig. 1 dargestellt ist, wird ein Siliziumsubstrat aus N-leitendem Silizium mit einem Dotierungsniveau von etwa  $3 \times 10^{16}$  Atomen je  $cm^3$  benutzt. Die Auswahl des richtigen Dotierungsniveaus ist von wesentlicher Bedeutung, da dies bestimmt, ob sich ein ohmscher Kontakt oder ein Schottky-Sperrschichtkontakt bildet. Dies ist allgemein bekannt. Selbstverständlich können anstelle von Silizium auch andere Halbleitersubstrate benutzt werden.

Gemäß Fign. 1 und 2 wird nach der üblichen Reinigung auf dem

Siliziumsubstrat 12 durch ein entsprechendes Verfahren eine Schicht aus Siliziumdioxid 14 und daran anschließend eine Schicht aus Siliziumnitrid 16 gebildet. An den entsprechenden Orten für die gewünschten Schottky-Sperrschichtkontakte werden zum Freilegen des Siliziums in diesen Bereichen in üblicher Weise durch Ätzen Bohrungen in der Siliziumdioxidschicht hergestellt.

Das Substrat oder die Substrate werden dann in eine Vakuumkammer eingebracht, wie dies bei 30 in Fig. 2 angedeutet ist. Das System wird ausgepumpt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die Seitenwände der Vakuumkammer gasfrei gemacht werden, um während der Verdampfung eine mögliche Verunreinigung durch Sauerstoff zu vermeiden. Eine Verunreinigung durch Sauerstoff während der Verdampfung kann Schwierigkeiten ergeben, da eine Oxidation des Aluminiums oder des Übergangsmetalls die Geschwindigkeit der Bildung einer intermetallischen Verbindung herabsetzen oder diese Bildung sogar verhindern kann. Die Verdampfungsquellen für das Aluminium und das ausgewählte Übergangsmetall sollten von höchster Reinheit sein.

Die Vakuumkammer wird dann auf einen sehr kleinen Druck beispielsweise auf  $5 \times 10^{-7}$  Torr ausgepumpt. Drücke höher als  $5 \times 10^{-6}$  Torr sind wegen der Möglichkeit einer Sauerstoff-Verunreinigung im allgemeinen nicht zufriedenstellend.

Im Schritt 32 wird anschließend eine aus einem Übergangsmetall wie Tantal bestehende 1000 Å dicke Schicht auf das Substrat aufgedampft, während gleichzeitig der Druck auf etwa  $5 \times 10^{-6}$  Torr gehalten wird. Es ist dabei vorzuziehen, daß das Übergangsmetall recht langsam aufgedampft wird, so daß man eine ziemlich feine Kornstruktur erhält. Die bevorzugte Aufdampfgeschwindigkeit für Tantal liegt bei etwa 20 Å je

Sekunde. Die Tantalschicht ist eine Zwischenschicht, die durch das später zu beschreibende Anlaßverfahren in den intermetallischen Zustand Aluminium-Tantal umgewandelt wird. Demgemäß ist die Tantalschicht in Fig. 1 nicht dargestellt.

Nach Niederschlag der Tantalschicht wird eine etwa 10 000 Å starke Schicht aus Aluminium, wie etwa die Schicht 20 in Fig. 1, ohne Unterbrechen des Vakuums auf das Substrat aufgedampft. Die bevorzugte Aufdampfgeschwindigkeit für die Aluminiumschicht 20 liegt bei 60 Å je Sekunde. Auch dies ist wichtig, damit man eine feinkörnige Struktur der Aluminiumschicht erzielt.

Das hier verwendete Aufdampfungsverfahren kann eines der bekannten Verfahren unter Verwendung eines Elektronenstrahls und/oder der Verdampfung eines aufgeheizten Heizdrahtes sein. Die Verdampfung wird üblicherweise ohne Aufheizung des Substrats durchgeführt.

Nach dem Aufdampfvorgang wird in üblicher Weise auf dem Substrat eine Fotolackschicht aufgebracht, und zur Bestimmung leitender Flächen für die einzelnen Schottky-Kontaktbereiche wird ein Ätzverfahren eingesetzt.

Dabei wird das Aluminium unter Verwendung von  $H_3PO_4$  und  $HNO_3$  zur Freilegung der Tantalschicht abgeätzt. Die Tantalschicht wird dann mit einem chemischen Ätzmittel aus  $HNO_3$ -Hf- $H_2O$  in üblicher Weise abgeätzt. Dann wird der Fotolack zur Vorbereitung für das Anlassen entfernt.

Das Anlassen wird bei 36 in Fig. 2 in einem geschlossenen Ofen, beispielsweise in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei diesem Anlassen erfährt das Halbleiterplättchen



eine Wärmebehandlung mit einer für die Bildung einer intermetallischen Verbindung aus Aluminium und Übergangsmetall ausreichenden Kombination aus Zeit und Temperatur. Die erforderliche Temperatur und die benötigte Zeit hängt dabei von dem ausgewählten Übergangsmetall und der besonderen, hier gewünschten, aus Aluminium und Übergangsmetall bestehenden intermetallischen Verbindung ab. Die unterste zur Erzeugung dieser Verbindung erforderliche Temperatur kann aus dem Schmelzpunkt der verschiedenen Phasen abgeleitet werden.

Versuche haben gezeigt, daß die Bildung der intermetallischen Verbindung bei etwa  $1/3$  bis  $1/4$  des Schmelzpunktes der ausgewählten Übergangsmetallverbindung beginnt. Es sei ferner darauf verwiesen, daß in der bevorzugten Ausführungsform beim Anlassen eine ausreichende Menge Aluminium durch die Metallschicht diffundiert, so daß die gesamte Schicht aus dem Übergangsmetall verbraucht, d.h. zu einer intermetallischen Verbindung umgewandelt wird. Was jedoch zur Erzeugung eines brauchbaren Übergangs erforderlich ist, ist die Umwandlung einer ausreichenden Menge des Übergangsmetalls, so daß sich auf der Siliziumoberfläche mindestens eine einatomige Schicht einer intermetallischen Verbindung aus Aluminium und Übergangsmetall bildet. Im Falle von Aluminium-Tantal könnte diese Schicht beispielsweise  $50 \text{ \AA}$  stark sein, vorausgesetzt, daß sie keine Unstetigkeitsstellen enthält. In der bevorzugten Ausführungsform beträgt die Dicke der aus Aluminium-Tantal bestehenden intermetallischen Schicht etwa 100 bis  $1000 \text{ \AA}$ .

In der bevorzugten Ausführungsform wird eine Schichtdicke der intermetallischen Schicht von  $100 \text{ \AA}$  oder mehr durch Anlassen bei  $500^{\circ} \text{C}$  für eine Stunde erzielt. Versuche haben gezeigt, daß bei einer länger dauernden Erwärmung auf etwas niedrigerer Temperatur das Tantal voll in die gewünschte intermetallische

Verbindung umgewandelt wird. Wenn man beispielsweise das Anlassen bei  $450^{\circ}\text{C}$  für drei Stunden durchführt, würde man im wesentlichen die gleiche Umwandlung erzielen. Demgemäß liegt der Arbeitsbereich für die Anlaßzeit gegenüber der Anlaßtemperatur zum Anlassen von Tantal wie folgt: Bei  $400^{\circ}\text{C}$  Anlaßtemperatur für eine Stunde oder mehr wird eine feststellbare Menge  $\text{TaAl}_3$  gebildet, was aus einer beobachteten Verschiebung der Höhe des Potentialwalls ableitbar ist. Die untere Grenze für die Anlaßtemperatur wird bei etwa  $300^{\circ}\text{C}$  angenommen, bei der keine Änderungen der Höhe des Potentialwalls von Tantal bei der Bildung von  $\text{TaAl}_3$  erwartet werden kann.

Obwohl die bisher beschriebene Ausführungsform aus einer aus Aluminium-Tantal bestehenden intermetallischen Verbindung bestand, so sollte doch ohne weiteres klar sein, daß andere Übergangsmetalle, wie z.B. Zirkon, Hafnium, Niob, Titan und Nickel, in gleicher Weise brauchbar sind. Somit stellen also intermetallische Verbindungen jedes dieser Metalle mit Aluminium Strukturen mit hohem Schmelzpunkt und hoher Stabilität dar. Das schließt ein, daß die beim Anlassen eintretende intermetallische Reaktion bei diesen Metallen normalerweise auf die Korngrenzen beschränkt ist, da die Gitterdiffusion für Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt gering ist.

Versuche haben gezeigt, daß die Höhe des Potentialwalls von mit diesen Übergangsmetallen erzeugten Schottky-Sperrschichtübergängen im allgemeinen der Höhe des Potentialwalls des Übergangsmetalls vor dem Anlaßvorgang entspricht und nach dem Anlassen nahe an der Höhe des Potentialwalls von Aluminium liegt, wenn die an Aluminium reiche Phase der intermetallischen Verbindung ausgewählt wurde. Die thermische Stabilitäten dieser Schottky-Sperrschichtübergänge entsprechen im allgemeinen der thermischen Stabilität hochschmelzender Verbindungen.

Die Auswahl dieser bestimmten sechs Übergangsmetalle, die sich für die Bildung von Schottky-Sperrschichtübergängen mit intermetallischen Verbindungen eignen, basieren auf einer nach der Raynorschen Formel berechneten Güteziffer, die sich berechnet aus

(1)  $I = T \times 10^4 / (100T_P + (T_Q - T_P) \cdot X)$  wobei  $T_Q > T_P$  der Schmelzpunkt von reinem Q und P sind und T der Schmelzpunkt der Verbindung und X gleich der mittleren Atomzusammensetzung in % von Q ist.

Die folgende Tabelle III gibt den Gütefaktor für die sechs als sehr gut geeignet für ausgezeichnete Schottky-Sperrschichtübergänge ermittelten Verbindungen. Es sollte dabei klar sein, daß andere übliche Schottky-Materialien, wie z.B. Platin und Chrom, geringe Gütefaktoren haben und daher für Schottky-Sperrschichtübergänge mit intermetallischen Verbindungen zwischen Aluminium und einem Übergangsmetall weniger geeignet sind.

Tabelle III

Metallphase	Schmelzpunkt	Stabilitätsindex (I)
	T ° K	
TiAl <sub>3</sub>	1613	134
TaAl <sub>3</sub>	1973	135
ZrAl <sub>3</sub>	1853	150
HfAl <sub>3</sub>	1700	140
NbAl <sub>3</sub>	1750	135
NiAl <sub>3</sub>	1127	119

Ein weiteres Herstellungsverfahren für die Erzeugung von Schottky-Sperrschichtübergängen besteht in dem Aufbringen einer vorbestimmten intermetallischen Verbindung aus einem Übergangsmetall und Aluminium auf einer Halbleiteroberfläche durch Kathodenzerstäubung.

In Fig. 3 ist ein bestimmtes Verfahren zum Niederschlagen intermetallischer Verbindungen aus Tantal und Aluminium durch Hochfrequenzkathodenzerstäubung schematisch als Flußdiagramm dargestellt. Nach dem Reinigen wird das Substrat in eine Hochfrequenz-Zerstäubungskammer geladen, die auf  $3 \times 10^{-7}$  Torr ausgepumpt wird. Es ist dabei wichtig, daß die Kammer bis zu diesem Druck ausgepumpt wird. Die Kammer wird dann erneut bis zu einem Druck von  $5 \times 10^{-4}$  Torr mit ultrareinem Argon oder einer ähnlichen Atmosphäre gefüllt. Dann wählt man eine Auffangelektrode aus der gewünschten, aus einem Übergangsmetall und Aluminium bestehenden intermetallischen Verbindung aus. Im Schritt 42 wird dann eine aus  $TaAl_3$  hohen Reinheitsgrades bestehende Elektrode ausgewählt, und innerhalb der Kammer wird mit einer Auftragungsgeschwindigkeit von  $100 \text{ \AA}$  je Minute in einem kalten Hochfrequenzkathoden-Zerstäubungsverfahren gearbeitet, bis eine etwa  $1000 \text{ \AA}$  dicke Schicht aus der intermetallischen Verbindung  $TaAl_3$  auf dem Substrat niedergeschlagen ist.

Im Schritt 44 wird dann das Substrat für den Niederschlag einer Aluminiumschicht in den Verdampfer eingebracht. Der Verdampfer wird wie zuvor auf  $5 \times 10^{-6}$  Torr ausgepumpt, und anschließend wird mit einer Niederschlagsgeschwindigkeit von 30 bis  $60 \text{ \AA}$  je Sekunde eine etwa  $10\,000 \text{ \AA}$  dicke Aluminiumschicht niedergeschlagen.

Die geschichtete Struktur wird dann zur Bestimmung leitender

Flächen für die einzelnen Schottky-Kontakte dadurch weiterbearbeitet, daß man einen Fotolack aufbringt und in üblicher Weise bearbeitet. Beispielsweise wird das Aluminium unter Verwendung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  zum Freilegen der Tantal-Aluminiumschicht chemisch geätzt. Die Tantal-Aluminiumschicht wird dann mit einem aus  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$  bestehenden Ätzmittel bis auf die Siliziumsubstratoberfläche abgeätzt. Zur Vorbereitung des Anlassens wird dann die Fotolackschicht entfernt.

In der bevorzugten Ausführungsform wird das Anlassen in einem Ofen bei  $450^\circ \text{C}$  für eine Stunde durchgeführt. Dies ist notwendig, da die Beschichtung mit Kathodenzerstäubung kalt durchgeführt wurde. Das Anlassen soll sicherstellen, daß die Tantal-Aluminiumschicht voll in eine intermetallische Verbindung umgewandelt wird. Es wird angenommen, daß bei einem mit erhöhter Temperatur betriebenen Kathodenzerstäubungsverfahren zum Niederschlagen der intermetallischen Schicht das Anlassen überflüssig werden kann. Es wäre jedoch auch bei einem bei erhöhter Temperatur durchgeführten Niederschlag durch Kathodenzerstäubung besser, bei dem Herstellungsverfahren auch ein Anlassen vorzunehmen, um eine vollständige Umwandlung der Aluminium-Tantalschicht in die intermetallische Gitterstruktur herbeizuführen, wodurch eine besonders gute Übergangszone hergestellt wird.

Das soeben beschriebene Verfahren könnte auch mit den anderen bereits erwähnten Metallen durchgeführt werden und ergäbe eine Struktur wie in Fig. 1, wobei sichergestellt wäre, daß oberhalb der intermetallischen Schicht kein nichtumgewandeltes Metall verbleiben würde. Das Herstellungsverfahren läßt sich auch bei Verwendung der Kathodenzerstäubung leichter überwachen und steuern, insbesondere in bezug auf die Dicke und die Zusammensetzung der intermetallischen Schicht, und es ist dadurch möglich, Unstetigkeiten oder Unterbrechungen zu vermeiden.

Es sei darauf hingewiesen, daß anstelle von Aluminium bei der Bildung von ausgezeichneten Schottky-Sperrschichtkontakten mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Gold eingesetzt werden kann.

Die folgenden Beispiele sollen nur dem besseren Verständnis der Erfindung dienen, und Abweichungen von diesen Beispielen sind durchaus möglich, ohne dabei vom Anwendungsbereich und Schutzzumfang der Erfindung abzuweichen.

#### Beispiel 1

Es wurden mit dem zuvor beschriebenen Verdampfungsverfahren 60 Schottky-Sperrschichtübergänge aus der intermetallischen Verbindung  $TaAl_3$  hergestellt. Das verwendete Substrat war  $N^+$ -leitendes Silizium mit einer darauf niedergeschlagenen Epitaxieschicht, die auf ein Dotierungsniveau von  $3 \times 10^{16}$  Atomen je  $cm^3$  dotiert war.

Nach dem Reinigen wurde eine aus aufeinanderfolgenden Schichten aus Siliziumdioxid und Siliziumnitrid bestehende Isolierschicht durch übliche Verfahren aufgebracht. Das Substrat wurde dann in einen Verdampfer eingebracht, der anschließend auf einen Druck von  $5 \times 10^{-7}$  Torr ausgepumpt wurde. Dann wurde durch Verdampfung eine 1000 Å dicke Schicht aus elementarem Tantal unter Beibehaltung des Druckes in der Kammer bei  $5 \times 10^{-6}$  Torr niedergeschlagen. Nach dem Niederschlag der Tantalschicht wurde im gleichen Vakuum eine 10 000 Å dicke Aluminiumschicht niedergeschlagen.

Nach diesen beiden Niederschlagsverfahren wurde das Siliziumsubstrat aus der Unterdruckkammer herausgenommen, und eine Fotolackschicht wurde aufgebracht und zur Bestimmung leiten-

der Flächen für die einzelnen Schottky-Übergänge bearbeitet. Das Aluminium wurde mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  zum Freilegen der darunter liegenden Tantalschicht abgeätzt. Die Tantalschicht wurde dann mit einem Ätzmittel aus  $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  bis auf das Silizium herab abgeätzt. Anschließend wurde für das anschließende Anlassen der Fotolack entfernt.

Dann wurde in einem Ofen ein Anlaßvorgang bei einer Temperatur von  $500^\circ$  für eine Stunde durchgeführt, damit das Aluminium und das Tantal zur Bildung einer intermetallischen Verbindung miteinander reagieren können. Die 60 Schottky-Sperrschicht-Übergänge wurden vor und nach dem Anlassen gemessen, und es wurde festgestellt, daß die mittlere Höhe des Potentialwalles sich von etwa 0,5 Elektronenvolt nach etwa 0,57 EV verschob. Andere elektrische Eigenschaften der Schottky-Übergänge waren zufriedenstellend, und diese Übergänge zeigten nach dem Anlassen eine gute thermische Stabilität.

#### Beispiel 2

Durch das bereits beschriebene Verdampfungsverfahren wurden 60 Schottky-Sperrschichtübergänge aus einer Zirkon-Aluminium intermetallischen Verbindung der Formel  $\text{ZrAl}_3$  hergestellt. Die Vorrichtungen wurden dabei nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß das Anlassen wegen der unterschiedlichen Schmelztemperaturen von Zirkon und Tantal bei einer anderen Temperatur durchgeführt wurde. Die Halbleitervorrichtungen wurden für eine vollständige Umwandlung der Aluminium-Zirkon-Struktur in das gewünschte intermetallische Gitter aus  $\text{ZrAl}_3$  für eine Stunde bei  $450^\circ$  angelassen. Elektrische Messungen wurden vor und nach dem Anlassen durchgeführt und ergaben, daß die Höhe des Potentialwalls vor dem Anlassen unstabil

war und daß die Höhe Potentialwalls nach dem Anlassen für eine Stunde einen Wert von 0,53 EV erreichte. Weiteres Anlassen bei 450° für eine Stunde ergab eine Verbesserung in der Höhe des Potentialwalls auf 0,68 EV, während die anderen elektrischen Eigenschaften zufriedenstellend waren. Die Halbleitervorrichtungen gemäß Beispiel 2 waren denen gemäß Beispiel 1 insoweit ähnlich, daß in beiden Fällen nach dem Anlassen die Höhe des Potentialwalls den Wert eines Übergangs aus reinem Aluminium erreichte. In beiden Fällen zeigten jedoch die intermetallischen Übergänge eine bessere thermische Stabilität.

### Beispiel 3

Mit dem gleichen Verdampfungsvorgang wie zuvor wurden 60 Schottky-Sperrschichtübergänge mit einer aus Titan-Aluminium der Formel  $TiAl_3$  bestehenden intermetallischen Verbindung hergestellt. Die Halbleitervorrichtungen wurden bei einer Temperatur von 400° C für eine Stunde angelassen. Vor dem Anlassen wurde festgestellt, daß die Halbleitervorrichtungen thermisch instabil waren und daß die Höhe des Potentialwalls ungefähr 0,5 EV betrug. Nach dem Anlassen wurde die Höhe des Potentialwalls zu 0,68 bei guter thermischer Stabilität gemessen. Die aus Titan hergestellten Halbleitervorrichtungen waren jedoch etwas weniger gut brauchbar als die aus Tantal hergestellten Halbleitervorrichtungen und zwar wegen der hohen, nach dem Anlassen zu beobachtenden, in Sperrrichtung fließenden Leckströme. Es wird angenommen, daß diese Leckströme auf den Einbau von Titanoxid an der Trennfläche zwischen Silizium und Metall während des Metallniederschlags zurückzuführen sind.



Beispiel 4

60 Schottky-Sperrschichtübergänge wurden mit dem bereits beschriebenen Verdampfungsverfahren aus Nickel und Aluminium als intermetallische Verbindung der Formel  $\text{NiAl}_3$  hergestellt. Die Halbleitervorrichtungen wurden für eine Stunde bei einer Temperatur von  $400^\circ$  und für eine weitere Stunde bei einer Temperatur von  $500^\circ$  angelassen. Vor dem Anlassen waren die Halbleitervorrichtungen relativ thermisch stabil mit einer Höhe des Potentialwalls in der Größenordnung von 0,58 eV. Nach dem ersten Anlaßintervall wurde die Höhe des Potentialwalls gemessen zu 0,66, und nach dem zweiten Anlaßintervall hatte die Höhe des Potentialwalls weiter auf 0,74 zugenommen, mit der gleichen thermischen Stabilität. Die mit Nickel hergestellten Halbleitervorrichtungen waren gegenüber denen mit den anderen Übergangsmetallen hergestellten Halbleitervorrichtungen vorzuziehen, da die Abweichung der Kennwerte von der idealen Diode kleiner waren als die bei anderen intermetallischen Strukturen beobachteten Abweichungen. Das zeigt an, daß Nickel-Aluminiumdioden für bestimmte Anwendungsgebiete vorzuziehen sind.

Beispiel 5

Mit dem zuvor beschriebenen Verfahren der Kathodenzerstäubung wurden 60 Schottky-Sperrschichtübergänge mit der intermetallischen Verbindung aus Tantal-Aluminium der chemischen Formel  $\text{TaAl}_3$  hergestellt. Diese Halbleitervorrichtungen wurden auf einem  $\text{N}^+$ -leitenden Siliziumsubstrat mit einer darauf abgelagerten epitaxialen Schicht mit einem Dotierungsniveau von  $3 \times 10^{16}$  Atomen je  $\text{cm}^3$  hergestellt. Wie zuvor wurde eine aus Siliziumdioxid und Siliziumnitrid bestehende Isolierschicht mit üblichen Verfahren niedergeschlagen.

Anschließend wurden für die Schottky-Übergänge Öffnungen geätzt, und das Substrat wurde in eine Vakuumkammer eingegeben, die auf  $3 \times 10^{-7}$  Torr ausgepumpt wurde. Die Kammer wurde dann bis zu einem Druck von  $5 \times 10^{-4}$  Torr mit ultrareinem Argon aufgefüllt. Durch Hochfrequenzkathodenzerstäubung wurde von einer Elektrode aus einer aus Tantal und Aluminium bestehenden intermetallischen Verbindung der an Aluminium reichen Phase ein Tantal-Aluminium der Formel  $TaAl_3$  aufgebracht. Dieser Niederschlag wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa  $100 \text{ \AA}$  je Minute für etwa 10 Minuten durchgeführt. Nach der Kathodenzerstäubung wurde das Substrat in einen Verdampfer eingebracht, der für einen Aluminiumniederschlag auf  $5 \times 10^{-6}$  Torr ausgepumpt wurde. Anschließend wurde eine etwa  $10\,000 \text{ \AA}$  dicke Aluminiumschicht mit einer Geschwindigkeit von 30 bis  $60 \text{ \AA}$  je Sekunde niedergeschlagen. Nach dem Niederschlag des Aluminiums wurde das Substrat aus dem Verdampfer entnommen, eine Fotolackschicht wurde aufgebracht und zur Bestimmung leitender Flächen für die einzelnen Schottky-Übergänge bearbeitet. Die Aluminiumschicht wurde mit  $H_3PO_4$  und  $HNO_3$  bis zur Freilegung der Aluminium-Tantalschicht abgeätzt. Die Aluminium-Tantalschicht wurde anschließend in den gewünschten Bereichen mit einem aus  $HNO_3$ -HF- $H_2O$  bestehenden Ätzmittel abgeätzt. Dann wurde zur Vorbereitung des Anlassens die Fotolackschicht entfernt.

Das Anlassen wurde für eine Stunde bei  $500^\circ \text{C}$  durchgeführt. Vor und nach dem Anlassen durchgeführte Messungen zeigten, daß die Höhe des Potentialwalls der Aluminium-Tantalschicht von  $0,49 \text{ eV}$  vor dem Anlassen auf  $0,64 \text{ eV}$  nach dem Anlassen anstieg. Die thermische Stabilität der Übergänge war vor und nach dem Anlassen im wesentlichen die gleiche.

2754861

24.

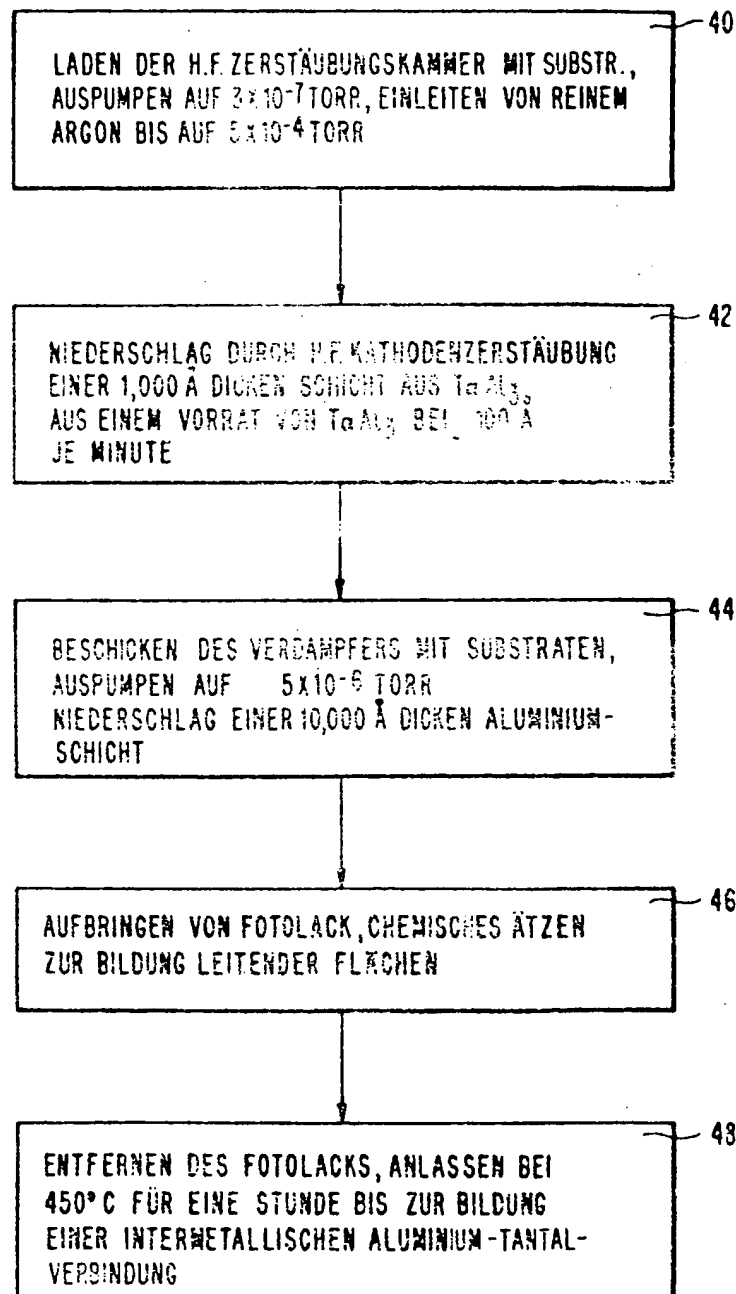


FIG. 3

2754861

25

Nummer:

27 54 861

Int. Cl. 2:

H 01 L 29/48

Anmeldetag:

9. Dezember 1977

Offenlegungstag:

6. Juli 1978

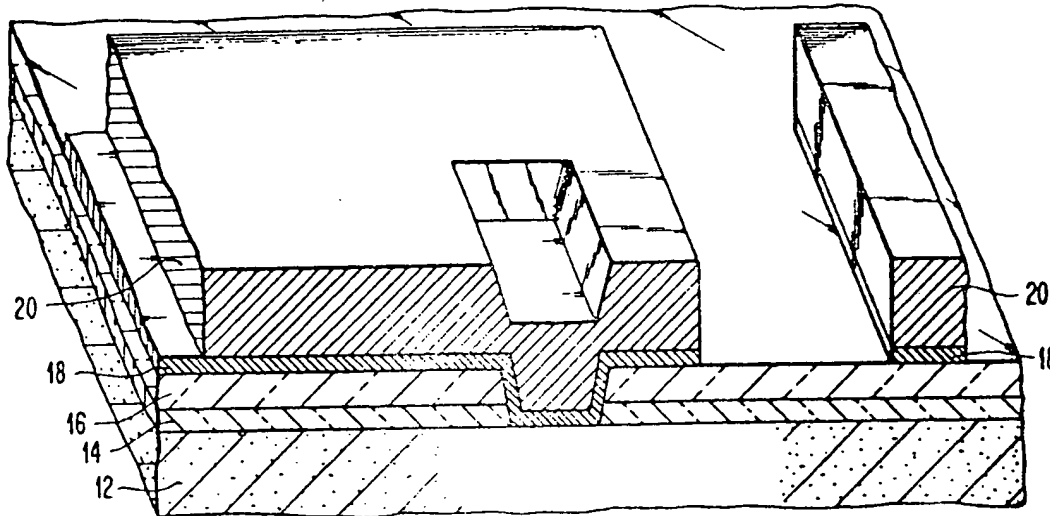


FIG. 1

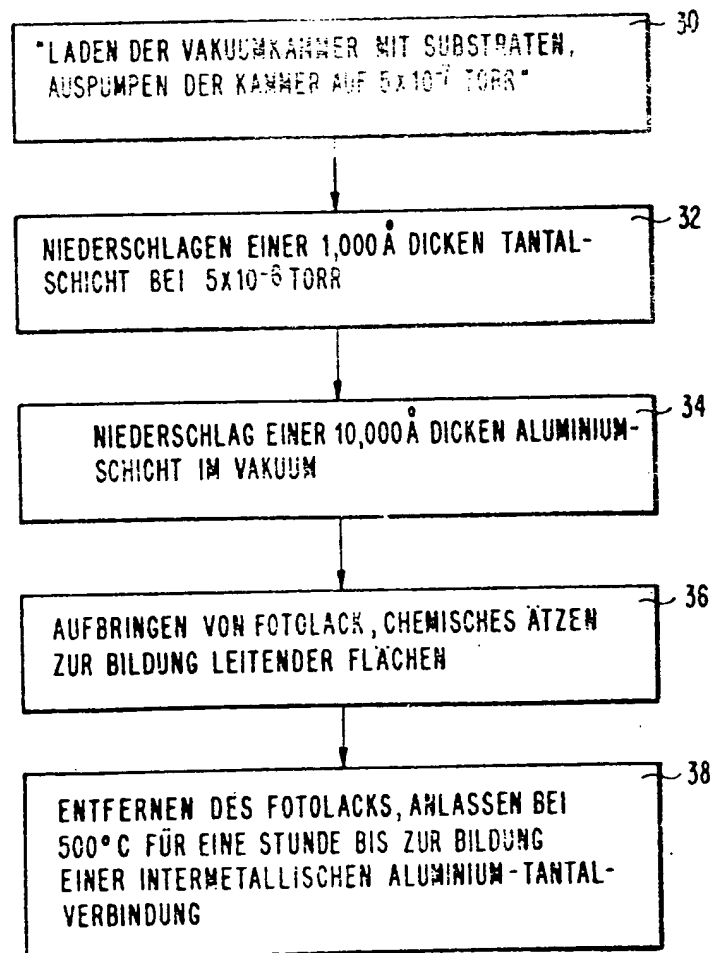


FIG. 2

809827/0652